

EUROPEAN PATENT OFFICE

②

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01051385
PUBLICATION DATE : 27-02-89

APPLICATION DATE : 22-08-87
APPLICATION NUMBER : 62208969

APPLICANT : IBIDEN CO LTD;

INVENTOR : UNO YOSHITAKA;

INT.CL. : C04B 38/00

TITLE : CARBONACEOUS FOAMED INSULATOR AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title insulator without dust release from its surface by forming the coating film layer of a fibrous material having a carbonization shrinking property similar to that of a thermosetting resin foam on the surface of the foam having specified carbonization yield, and further forming thereon the coating film layer consisting of a mixture of a film forming substance such as carbon and the thermosetting resin.

CONSTITUTION: The inside of a metallic mold, whose surface is heated to a prescribed temp., is lined with the fibrous material (e.g., felt of 'Kynor(R)' fiber) corresponding to the shape and having the carbonization shrinking property similar to the thermosetting resin to form the coating layer, and the mixture of a thermosetting resin (e.g., phenolic resin) having $\geq 20\text{wt.}\%$ carbonization yield and a curing agent is charged therein, foamed, and cured. The molded body is taken out from the metallic mold, heated, and carbonized. The mixture consisting of the thermosetting resin, the curing agent in alcohol and carbon (e.g., artificial graphite powder) is uniformly applied on the surface coating layer, heated, cured, and further heated to obtain the title insulator.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-51385

⑫ Int. Cl.⁴
C 04 B 38/00

識別記号
3 0 3

庁内整理番号
Z-8618-4G

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 炭素質発泡断熱材及びその製造方法

⑮ 特 願 昭62-208969

⑯ 出 願 昭62(1987)8月22日

⑰ 発 明 者 宇 野 佳 孝 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 イビデン株式会社内
⑱ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
⑲ 代 理 人 弁理士 広江 武典

明 細 書

1. 発明の名称

炭素質発泡断熱材及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 炭素化収率が20重量%以上の熱硬化性樹脂の発泡体と、その表面に形成された前記熱硬化性樹脂と近似した炭素化収縮性を有する繊維状物が熱処理された被膜層と、さらにその表面に形成された炭素又は黒鉛質の被膜形成物質と前記熱硬化性樹脂との配合物からなる被膜層とが熱処理されてなることを特徴とする炭素質発泡断熱材。

2) 内部が炭素化収率が20重量%以上の熱硬化性樹脂の発泡体で形成され、表層部が前記熱硬化性樹脂と同質の炭素化収縮性を有する繊維状物からなる被膜層で形成される成形体を一体成形し、これを炭素化した後、炭素化された成形体の表面に炭素又は黒鉛質の被膜形成物質及び

前記熱硬化性樹脂の配合物を塗布して、さらに炭素化又は黒鉛化することを特徴とする炭素質発泡断熱材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表層での不浸透性に富み、かつ表面からの発泡を防止し、耐酸化性を向上させ、また製造過程での熱処理を容易にし、工業的生産にも適した炭素質発泡断熱材及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来より、炭素質発泡断熱材は耐熱性にすぐれた材料等に使われているが、一方において炭素質発泡断熱材は、表層を緻密な被膜層にして不浸透性にすることが難しく、また表面から炭素粉が粉落ちしやすく、が内の雰囲気をクリーンな状態に保ちにくいという問題があった。

これに対し、特開明48-72092号公報に

は、炭素微小中空体を含むグリーンフォームに炭素又は黒鉛質よりなる被膜形成物質とバインダーとを被覆し、焼成する方法が記載されている。また、特開昭62-132716号公報には、熱硬化性樹脂発泡体表面にプレポリマーの附着を導出し、硬化した後、焼成する方法が記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらの方法において、炭素質よりなる被膜形成物質とバインダーとを被覆し、焼成する方法では、被膜が薄い場合には焼成時にグリーンフォームとの収縮の違いによるクラックの発生が低いが、十分な不透水性を得られなくなる。また、被膜が厚い場合にはクラックの発生をおさえることが困難であり、内部からの発泡をおさえることも不可能である。

また、熱硬化性樹脂発泡体表面にプレポリマーの附着を導出し、硬化した後、焼成する方法では

樹脂との結合物からなる炭酸層とが熱処理されてなるものである。

また、本発明の炭素質発泡断熱材の製造方法は、内部が炭素化収率が20重量%以上の熱硬化性樹脂の発泡体で形成され、表層部が前記熱硬化性樹脂と同質の炭素化収縮性を有する組織状物からなる被膜層で形成される成形体を一体成形し、これを炭素化した後、炭素化された成形体の表面に炭素又は黒鉛質の被膜形成物質及び前記熱硬化性樹脂の配合物を塗布して、さらに炭素化又は黒鉛化するものである。

本発明の炭素質発泡断熱材は、炭素化収率が20重量%以上の熱硬化性樹脂の発泡体上に前記熱硬化性樹脂と同質の炭素化収縮性を有する組織状物からなる熱処理され炭素化された被膜層と、炭素又は黒鉛質の被膜形成物質及び前記熱硬化性樹脂の配合物からなる熱処理され炭素化された炭酸層との3重の緻密な表層が形成されているため、

熱硬化性樹脂発泡体とプレポリマー被膜との焼成時の収縮の違いから、クラックの発生が問題となり、被膜のほかに制限を受けるため、十分な不透水性を有する被膜を形成した炭素質発泡断熱材を工業的に生産するのが困難であった。

本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、表層部の不透水性を確保し、また製造においての熱処理が容易に行なえて工業生産にも適し、なおかつ表面からの発泡防止と耐熱化性に優れた炭素質発泡断熱材及びその製造方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明の炭素質発泡断熱材は、炭素化収率が20重量%以上の熱硬化性樹脂の発泡体と、その表面に形成された前記熱硬化性樹脂と類似した炭素化収縮性を有する組織状物からなる被膜層とが熱処理され、さらにその表面に形成された炭素又は黒鉛質の被膜形成物質と前記熱硬化性

発泡断熱材の不透水性が十分確保される。さらに表面が炭酸層によって内部の組織状物の毛刺や粉屑を封いでいるため、熱処理後の発泡は防止される。

また、本発明の炭素質発泡断熱材の製造方法においては、発泡体と被膜層とを一体成形するため、被膜層の剥離や脱落を生ぜず、発泡体の強度を高めることができる。また、発泡体と被膜層とを一体成形した成形体を一旦炭素化した後、成形体の表面に炭素又は黒鉛質の被膜形成物質及び前記熱硬化性樹脂の配合物を塗布して、さらに炭素化又は黒鉛化するものであるから、熱処理された成形体からの炭素化熱分解ガスの発生はないため、配合物による炭化層への影響はほとんどない。したがって炭素化又は黒鉛化による炭化層のクラックの発生がなく、炭素化又は黒鉛化を容易に行なえ、表層部が緻密で不透水性の炭素質発泡断熱材を得ることが出来る。この製造方法によれば

熱処理する炭素化又は黒鉛化のときのクラックの発生心配がないので、工業的生産に適し、また形状の複雑なものや大型の断熱ブロックの製造に適している。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、発泡体となる炭素化収率が20重量%以上の熱硬化性樹脂にはフェノール樹脂、フラン樹脂等が使用される。発泡体はクローズドポア及びオープンポアと呼ばれるミクロな気泡体の集合により熱伝導率の小さい断熱体として形成される。

被覆層となる熱硬化性樹脂と同質の炭素化収縮性を有する繊維状物は、ペーパー、フェルト、クロス等の形状を有するものが使用され、発泡体の補強を図ることができる。繊維状物は、その材料の種類や複合形態を、適宜選択することにより、発泡体に合わせて炭素化にともなう収縮を自由に調節することができ、また、熱処理された被覆層の割れが少くクラックが発生し易いことから、

その形状に適合するように予めカイノールファイバー（日本カイノール（株）製 商品名）のフェルト形状のものを内張りした。次に、レゾール型フェノール樹脂（不揮発分80%、粘度4000cps/25℃）100重量部と発泡剤9重量部とを容器に入れ約25時間攪拌し、つづいて硬化剤として巴拉トルエンスルホン酸水溶液15重量部を加加して再び約25時間攪拌した後、この混合液体を約50℃の上記全型内に流し込み、約30分間発泡硬化させた。発泡硬化後、発泡体と被覆層とが一体成形された成形体を全型から取り出し、この成形体を非酸化性雰囲気中にて昇温速度約20℃/hrにより約1000℃での加熱処理をして炭素化した後、さらに昇温速度約300℃/hrにより2000℃まで昇温して表面層の厚さが約5mmの被覆層を有する炭素化された成形体（本発明成形体）を得た。

次に、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を巴拉トルエンスルホン酸含有のメチルアルコールに

熱処理された被覆層は5mm以下が望ましい。

発泡体となる炭素又は黒鉛質の炭素状物質及び前述熱硬化性樹脂の混合物は、黒鉛粉末とフェノール樹脂との混合物等が使用される。この混合物の存在は、網毛塗り、ロールコーター、スプレー、あるいは浸漬等の方法により行なう。前述混合物は液状で使用されるが、この場合、硬化剤として混合物にレゾール型フェノール樹脂を使用した場合には硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸、フェノールスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、混合物にノボラック型フェノール樹脂を使用した場合にはヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンを配合するとよい。

（実施例）

以下、実施例について説明する。

実施例1

表面温度約50℃に加熱した所定形状の全型内に

溶解し、さらにこの液に人造黒鉛粉を混合した液を用意し、十分な攪拌後、これを前述本発明成形体の表面被覆層に網毛を使用し均一に塗布した。塗布後、乾燥炉中にて約150℃で約2時間硬化後、さらにもう一度昇温速度約300℃/hrにより2000℃まで昇温処理して発泡断熱材を得た。

実施例2

実施例1において得られた本発明成形体の表面被覆層に、実施例1で使用した人造黒鉛粉を混合した液を、十分な攪拌後、網毛を使用し均一に塗布した。

塗布後、乾燥炉中にて約150℃で約2時間硬化後、再度、表面に実施例1で使用した人造黒鉛粉を混合した液を、十分な攪拌後、網毛を使用し均一に塗布し、乾燥炉中にて約150℃で約2時間硬化を行なった。

硬化後、昇温速度約300℃/hrにより2000℃まで昇温処理して発泡断熱材を得た。

上記実施例1、2で得られた免耐熱材料は、いずれも表層の剥離、脱落がほとんど起こらず、また、衝撃やガス液による損耗もほとんど起こらなかった。さらに、表面からの発熱もなかった。

(発明の効果)

以上、説明したように、本発明の炭素質免耐熱材料は、免耐体の表層に被膜層と皮膜層との二重の緻密な層が形成されているため、免耐熱材料の不浸透性を十分確保することができる。すなわち、被膜層のみでは不浸透性が十分確保できない場合であっても皮膜層の形成によって不浸透性を十分確保することができる。また、このような構造とすれば、炭素質免耐熱材料の製造に際し被膜層を薄くしてもよく、このため焼成による炭素化がクラックの発生を心配することなく容易に行なうことができる。さらに、本発明の炭素質免耐熱材料は、表面から炭素質等の析出がなく、発熱が防止されが内等での雰囲気をクリーンな状態に保

つことができる。

また、本発明の炭素質免耐熱材料の製造方法によれば、免耐体と被膜層とを一体成形するため、被膜層の剥離や脱落を生ぜず、免耐体の強度を高めることができる。また、免耐体と被膜層とを一体成形した成形体を一旦炭素化した後、成形体の表面に炭素又は黒鉛質の被膜形成物質及び高融点酸化性樹脂の混合物を塗布して、さらに炭素化又は黒鉛化するものであるから、成形体からの炭素化熱分解ガスの発生がないため、混合物による塗布膜への影響はほとんどない。したがって炭素化又は黒鉛化による塗布膜のクラックの発生がなく炭素化又は黒鉛化を容易に行なうことができる。

本発明の炭素質免耐熱材料及びその製造方法は工業的生產に適し、半導体中品引き上げ用が、高温焼結が、ホットプレスが等の高温処理分野において、また原子力、航空機、ロケット工業の分野において産業上適用することができる。